



EP1217058

Title

Description

Claims

Page 1

Drawing

esp@cenet

Thermally protective composition

Patent Number: EP1217058

Publication date: 2002-06-26

Inventor(s): SASTRE-GELABERT JACQUES (BE); TIBERGHIE DELPHINE (BE); DEGEE PHILIPPE (BE); DUBOIS PHILIPPE (BE); DEVALCKENAERE MYRIAM (FR)

Applicant(s): TECHSPACE AERO S A (BE)

Requested

Patent: EP1217058

Application

Number: EP20000870314 20001221

Priority Number

(s): EP20000870314 20001221

IPC

Classification: C09K21/14; C08K13/02

EC Classification: C09K21/14, C08K3/00P8

Equivalents:

Cited

Documents: EP0347309; EP0274819; US3317455; GB1257656; JP9012888; JP61069865

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 217 058 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.06.2002 Bulletin 2002/26

(51) Int Cl.7: C09K 21/14, C08K 13/02

(21) Numéro de dépôt: 00870314.2

(22) Date de dépôt: 21.12.2000

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: Techspace Aero S.A.

4041 Herstal (BE)

• Sastre-Gelabert, Jacques

4860 Cornesse (BE)

• Devalckenaere, myrlam

59300 Famars (FR)

• Degée, Philippe

7334 Hautrage (BE)

• Dubois, Philippe

4260 Ciplet (BE)

(72) Inventeurs:

• Tiberghien, Delphine

1348 Louvain-La-Neuve (BE)

(74) Mandataire: Van Malderen, Joelle et al

Office Van Malderen,

Boulevard de la Sauvenière, 85/043

4000 Liège (BE)

(54) Composition pour protection thermique

(57) La présente invention se rapporte à un matériau composite, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 20 à 90% en poids d'une matrice silicone haute température, 1 à 20% en poids de microcharges poreu-

ses ou creuses, 1 à 30% en poids de microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées et 1 à 30% de précurseurs de nanocharges retardatrices de flamme.

Test ISO 2685

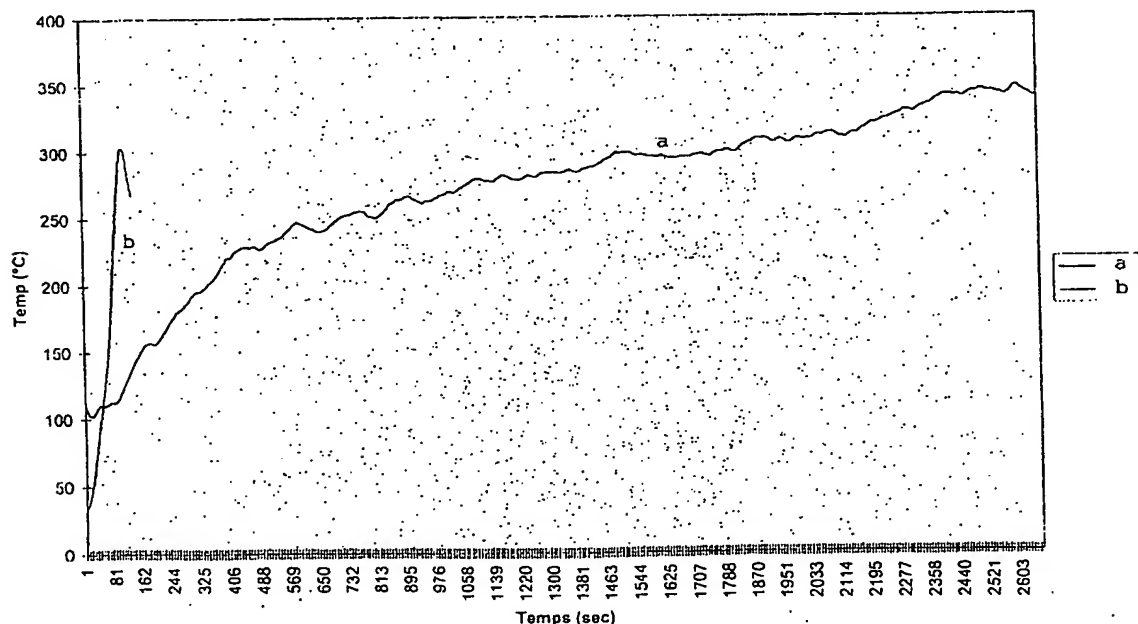


FIG. 1

Description

Objet de l'invention

- 5 [0001] La présente invention se rapporte à un nouveau matériau composite destiné à être utilisé comme protection thermique et plus particulièrement comme barrière anti-flamme, notamment aux très hautes températures.
- [0002] La présente invention se rapporte également à des utilisations possibles dudit matériau composite.

Etat de la technique

- 10 [0003] Apparus dans les années 1950, les matériaux composites sont actuellement largement employés dans différents types d'industries. Comme leur nom l'indique, ces matériaux ont en commun d'être composés d'au moins deux matériaux ayant des propriétés différentes et dont on essaie de tirer simultanément avantage en les associant. En général, au moins un de ces matériaux est un matériau polymère et on parle alors de « matrice polymère ».
- 15 [0004] Les matériaux composites à matrice polymère sont notamment utilisés dans les domaines aéronautique et aérospatial, à la fois pour leur faible densité, pour leurs propriétés naturelles de résistance à l'oxydation à chaud et à la corrosion, ainsi que pour leurs propriétés de thermorésistance.
- [0005] La recherche industrielle s'oriente actuellement vers la mise au point de matériaux composites à matrice polymère plus performants en terme de résistance aux très hautes températures. Dans le cas particulier des revêtements sur structures métalliques, ces matériaux doivent en outre être suffisamment souples pour résister à des chocs ponctuels ou à des vibrations entretenues sans s'effriter ni s'écailler.
- 20 [0006] En outre, différentes solutions ont été proposées et reposent sur l'utilisation spécifique de composés agissant par voie chimique ou par voie physique comme retardateurs de flamme.
- [0007] Dans ce but, on a préparé des matériaux composites qui se présentent essentiellement sous la forme d'une
- 25 matrice organique et plus particulièrement polymère, comme par exemple une matrice silicone, dans laquelle est distribuée une charge. On prépare préalablement la matrice silicone qui est une résine silicone en mettant en contact deux compositions, l'une contenant des groupes vinyliques et l'autre des liaisons Si-H. Lorsque ces deux compositions sont mises en contact en présence d'un catalyseur à base de platine, elles réticulent.
- [0008] Il a ainsi été proposé d'ajouter à la matrice polymère une certaine quantité de charges minérales de taille
- 30 micrométrique ayant une fonction retardatrice de flamme. Le document EP-A-0 748 778 décrit ainsi un matériau composite de céramique souple comprenant trois principaux éléments associés à un additif. Plus précisément, cette composition comprend 16 à 88% en poids d'une matrice silicone haute température, 2 à 21% de microsphères de quartz, et 1 à 15% en poids de zircone yttrée, ainsi qu'au moins un additif tel que le mica, le fluorure de calcium et/ou l'alumine.
- [0009] Il a également été proposé d'incorporer des phyllosilicates précurseurs de nanocharges faisant fonction de
- 35 retardateurs de flammes en créant dans le polymère une barrière aux gaz et à la chaleur. Par exemple, le document US-A-5760106 propose une composition comprenant une matrice de résine époxy dans laquelle sont incorporées des phyllosilicates qui sont plus précisément des smectites.
- [0010] Les phyllosilicates sont des charges argileuses plaquettaires à haut facteur de forme et dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Les phyllosilicates se présentent notamment sous la forme de minces feuillets et sont capables, lorsqu'ils sont introduits dans la matrice polymère, de se disperser au sein de cette matrice essentiellement selon
- 40 deux modes différents. Le premier mode de dispersion est l'intercalation, ainsi dénommé parce que les chaînes polymères s'intercalent entre les plaquettes de phyllosilicates : on a alors une structure de type « sandwich » avec alternance d'une couche de polymère puis une couche de phyllosilicates. Le deuxième mode de dispersion est la délamination ou l'exfoliation. Comme le nom l'indique, les phyllosilicates sont exfoliés et dispersés au sein de la matrice. Il
- 45 en résulte une dispersion moins ordonnée des nanocharges comparativement à celle obtenue selon le premier mode.
- [0011] Dans le cas particulier où les phyllosilicates se présentent sous la forme de minces feuillets de silicates, ils sont souvent organomodifiés afin d'obtenir une bonne dispersion de ces phyllosilicates au sein de la matrice polymère. Pour cela, on greffe sur ces feuillets des ions ammoniums porteurs par exemple de chaînes alkyles qui vont créer de l'espace entre les feuillets. Les chaînes de la matrice polymère pourront alors occuper l'espace ainsi créé et il n'y aura
- 50 pas d'agglomération des feuillets.
- [0012] On connaît par ailleurs des documents US-A-4582866, US-A-3671487 et US-A-4344878 qui montrent l'intérêt d'utiliser des retardateurs de flamme halogénés afin de rendre la matrice polymère plus résistante à la combustion. Pour autant, l'avenir n'est pas dans ce type de produits, puisqu'il est à présent généralement admis que les composés halogénés ont un effet néfaste sur l'environnement.
- 55 [0013] Le document US-A-5773502 a proposé une alternative dans laquelle le matériau composite contient moins de microcharges halogénées que dans les matériaux décrits précédemment. Ces microcharges sont pour cela utilisées conjointement avec des phyllosilicates précurseurs de nanocharges. Dans ce cas, les deux types de charges, microcharges et phyllosilicates, ont un effet synergique en tant que retardateurs de flammes.

[0014] Néanmoins, aucun matériau composite souple qui ne contiendrait plus de composés halogénés mais qui garderait une aussi bonne thermorésistance et une aussi bonne souplesse n'a été jusqu'à présent proposé.

Buts de l'invention

[0015] La présente invention vise à fournir un nouveau matériau composite qui ne présente pas les inconvénients des compositions de l'état de l'art, c'est-à-dire qui est dépourvu de composés halogénés.

[0016] En particulier, la présente invention vise à fournir un nouveau matériau composite présentant une excellente résistance mécanique aux sollicitations thermiques de longue durée, en particulier aux très hautes températures.

[0017] La présente invention vise également à fournir un nouveau matériau composite qui soit à la fois léger et très souple.

[0018] La présente invention vise également à fournir un nouveau matériau composite qui peut être utilisé comme revêtement de protection anti-flamme, en particulier pour des structures métalliques.

[0019] La présente invention vise également à fournir un nouveau matériau composite qui peut être utilisé comme moyen de protection anti-flamme ou comme moyen de protection contre les flux thermiques chauds, c'est-à-dire supérieurs à 1000°C, en particulier dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial.

Résumé de l'invention

[0020] La présente invention se rapporte à un matériau composite, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 20 à 90% en poids d'une matrice silicone haute température, 1 à 20% en poids de microcharges poreuses ou creuses, 1 à 30% en poids de microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées et 1 à 30% de précurseurs de nanocharges retardatrices de flamme.

[0021] Il est à noter que, dans la présente description, le terme « microcharges » désigne des charges dont la longueur est comprise entre 1 et 150 µm et dont l'épaisseur est de l'ordre du µm.

[0022] Le terme « nanocharges » désigne des charges dont la longueur est comprise entre 1 et 150 µm et dont l'épaisseur est de l'ordre du nm.

[0023] On entend par « facteur de forme » d'une particule le rapport de la plus grande dimension à la plus petite dimension de cette particule.

[0024] De préférence, lesdits précurseurs de nanocharges sont des phyllosilicates, tels que la montmorillonite.

[0025] De préférence, les phyllosilicates sont organomodifiés, de préférence par un cation ammonium porteur de chaînes alkyles.

[0026] De préférence, ledit cation ammonium porteur de chaînes alkyles est sélectionné parmi le groupe constitué par $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})$, $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, et $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$.

[0027] Avantagusement, les microcharges poreuses ou creuses sont des microcharges sélectionnées parmi le groupe constitué par des billes de verre, de quartz, de silicoaluminium et de zéolite.

[0028] De préférence, les microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées sont des microcharges sélectionnées parmi le groupe constitué par Al_2O_3 , le mica, le borate de zinc hydraté, le trihydrate d'aluminium ou un mélange de ceux-ci.

[0029] De préférence, la taille des microcharges poreuses ou creuses est comprise entre 1 et 150 µm.

[0030] De préférence, la taille des microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées est comprise entre 1 et 100 µm.

[0031] Avantagusement, les nanocharges dérivées des précurseurs de nanocharges retardatrices de flamme sont des nanocharges de l'ordre de 1 nm d'épaisseur ayant un facteur de forme compris entre 100 et 1000.

[0032] La présente invention se rapporte également à l'utilisation du matériau composite selon la présente invention comme moyen de protection anti-flamme ou de protection contre les flux thermiques chauds, c'est-à-dire d'une température supérieure à 1000°C.

[0033] Le matériau composite selon la présente invention peut être comme revêtement de structures, de préférence de structures métalliques.

[0034] De manière avantageuse, le matériau selon la présente invention est utilisé dans l'aéronautique et/ou l'aérospatiale.

[0035] La présente invention se rapporte également à une pièce métallique, recouverte par un revêtement comprenant le matériau composite selon la présente invention.

[0036] Par rapport aux matériaux composites de l'état de l'art, notamment par rapport à celui décrit dans le brevet EP-A-0748778, le matériau composite selon la présente invention offre plusieurs avantages.

[0037] Parmi ces avantages, il y a la capacité du matériau à résister à la fois à la flamme donc à l'incendie et à des flux thermiques chauds.

[0038] En particulier, le matériau présente l'avantage de satisfaire aux exigences de la norme ISO 2685 (classe à

l'épreuve du feu), c'est-à-dire qu'il est capable de résister à des températures supérieures à 1100°C.

[0039] Comparativement aux matériaux de l'état de l'art, le matériau selon la présente invention, utilisé en tant que revêtement, résiste mieux aux sollicitations thermiques de longue durée.

[0040] En outre, durant l'exposition aux hautes températures, le matériau composite présente une meilleure adhérence au support qu'il recouvre, même si cette adhérence reste faible puisqu'elle est typiquement comprise entre 0.3 et 1 MPa.

[0041] De ce fait, il est possible de diminuer l'épaisseur du revêtement ou celle du support.

[0042] Il en découle que les perspectives quant aux modes d'application d'un tel revêtement sont élargies.

[0043] Un autre avantage est que le matériau composite est dépourvu d'éléments nocifs pour l'environnement tels que Cr, V, Br, Cl, Pb, CFC, dioxines.

[0044] De plus, en cas de combustion, les fumées dégagées par le matériau composite ne sont pas toxiques.

[0045] Un autre avantage est l'autoextinguibilité du matériau.

Brève description des figures

[0046] La figure 1 présente conjointement le résultats de résistance anti-flamme d'une plaque d'aluminium qui, dans un cas, est revêtue d'un matériau composite selon la présente invention et, dans un autre cas, n'est pas revêtue d'un tel matériau.

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0047] Selon une forme préférée de l'invention, le matériau composite est obtenu par mélange de quantités pondérales éventuellement équivalentes de deux constituants A et B.

[0048] Plus précisément, le constituant A comprend:

- un polysiloxane de type diméthylpoly-(méthylhydrogène)diméthylsiloxane, et
- 1,5% en poids d'inhibiteur de réticulation.

[0049] Par ailleurs, le constituant B comprend :

- un polysiloxane porteur de groupes vinyliques, et
- 0,3% en poids de catalyseur à base de platine,

[0050] Selon l'exemple d'exécution préféré, on a ajouté de préférence de manière équivalente dans chacun des constituants :

- 10% en poids d'un précurseur de charge nanométrique, de préférence de la montmorillonite organomodifiée par des ions ammonium de diméthyl(2-éthylhexyl) sulfonate hydrogéné,
- 20% en poids de microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées, par exemple de borate de zinc hydraté, et
- 7,2% en poids de microcharges poreuses ou creuses constituées par exemple de billes de verre, de quartz, de silicoaluminium ou de zéolite.

[0051] Selon une autre forme d'exécution, on peut ajouter la totalité des charges dans l'un ou l'autre des deux constituants avant le mélange.

[0052] Selon une dernière forme d'exécution, on ajoute au moment du mélange les microcharges.

[0053] Le mélange des constituants A et B est appliqué en revêtement de 6 mm d'épaisseur par injection sur une plaque d'aluminium de même épaisseur préalablement recouverte d'une fine couche de primaire.

[0054] La capacité de résistance à la flamme de ce revêtement a été testée à l'aide d'un brûleur dont la température de flamme est de 1100 °C ± 80 °C et dont la puissance de chauffe est de 116 kW/m² ± 10 kW/m². La plaque recouverte du revêtement a été disposée à 7 cm au-dessus du brûleur. Ce test a duré plus de 60 minutes sans qu'aucun morceau du revêtement ne se soit détaché. La température de la plaque, mesurée en son centre, grâce à un thermocouple placé côté de l'aluminium vierge ne dépassait pas 300 °C. A l'issue du test, la plaque d'aluminium protégée par ce matériau composite était parfaitement intacte et le revêtement adhérait encore à la plaque.

[0055] Pour comparaison, la même plaque d'aluminium, dépourvue de ce revêtement, a été exposée à la flamme et il a été observé que sa durée de vie n'excédait pas deux minutes, puis la plaque a fini par être percée par la flamme.

[0056] La figure 1 présente les résultats obtenus pour ce test. Elle montre conjointement l'évolution en fonction du temps de la température mesurée au centre de la plaque d'aluminium, selon que ladite plaque est recouverte (courbe

a) ou non recouverte (courbe b) du matériau composite selon la présente invention. Dans le cas où la plaque n'est pas recouverte par le matériau composite, la température de la plaque augmente de plusieurs centaines de degrés en quelques minutes d'exposition à la flamme (moins de dix minutes), tandis que la température n'augmente que d'environ 150 °C dans les premières minutes d'exposition à flamme pour être ensuite quasiment constante.

Exemples complémentaires

[0057] Des études ont montré que la nature des précurseurs de phyllosilicates, plus précisément la nature de la charge et celle de l'ion organomodifiant ont une influence sur la capacité à résister à la flamme du composite finalement obtenu. Le tableau 1 donne des exemples de phyllosilicates qui confèrent au matériau une résistance à la flamme particulièrement élevée:

Tableau 1

| Nom commercial du précurseur | Nature de la charge | Nature de l'ion organomodifiant |
|------------------------------|---------------------|--|
| Cloisite 25A | montmorillonite | $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ |
| EXM 803 | montmorillonite | $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_2$ |
| EX 0032 | Montmorillonite | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ |

Revendications

- Matériau composite, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 20 à 90% en poids d'une matrice silicone haute température, 1 à 20% en poids de microcharges poreuses ou creuses, 1 à 30% en poids de microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées et 1 à 30% de précurseurs de nanocharges retardatrices de flamme.
- Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que les phyllosilicates sont organomodifiés, de préférence par un cation ammonium porteur de chaînes alkyles.
- Matériau composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit cation ammonium porteur de chaînes alkyles est sélectionné parmi le groupe constitué par $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, et $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$.
- Matériau composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les microcharges poreuses ou creuses sont des microcharges sélectionnées parmi le groupe constitué par des billes de verre, de quartz, de silicoaluminium et de zéolite.
- Matériau composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées sont des microcharges sélectionnées parmi le groupe constitué par Al_2O_3 , le mica, le borate de zinc hydraté, le trihydrate d'aluminium ou un mélange de ceux-ci.
- Matériau composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille des microcharges poreuses ou creuses est comprise entre 1 et 150 μm .
- Matériau composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille des microcharges minérales retardatrices de flamme non halogénées est comprise entre 1 et 100 μm .
- Matériau composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanocharges dérivées des précurseurs de nanocharges retardatrices de flamme sont des nanocharges de l'ordre de 1 nm d'épaisseur ayant un facteur de forme compris entre 100 et 1000.
- Utilisation du matériau composite selon l'une des revendications précédentes comme moyen de protection anti-flamme ou de protection contre les flux thermiques chauds, c'est-à-dire d'une température supérieure à 1000°C.
- Utilisation du matériau composite selon la revendication 9 comme revêtement de structures, de préférence de structures métalliques.

11. Utilisation du matériau composite selon la revendication 9 ou 10 dans l'aéronautique et/ou l'aérospatiale.
12. Pièce métallique, caractérisée en ce qu'elle est recouverte par un revêtement comprenant le matériau composite selon l'une des revendications 1 à 8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Test ISO 2685

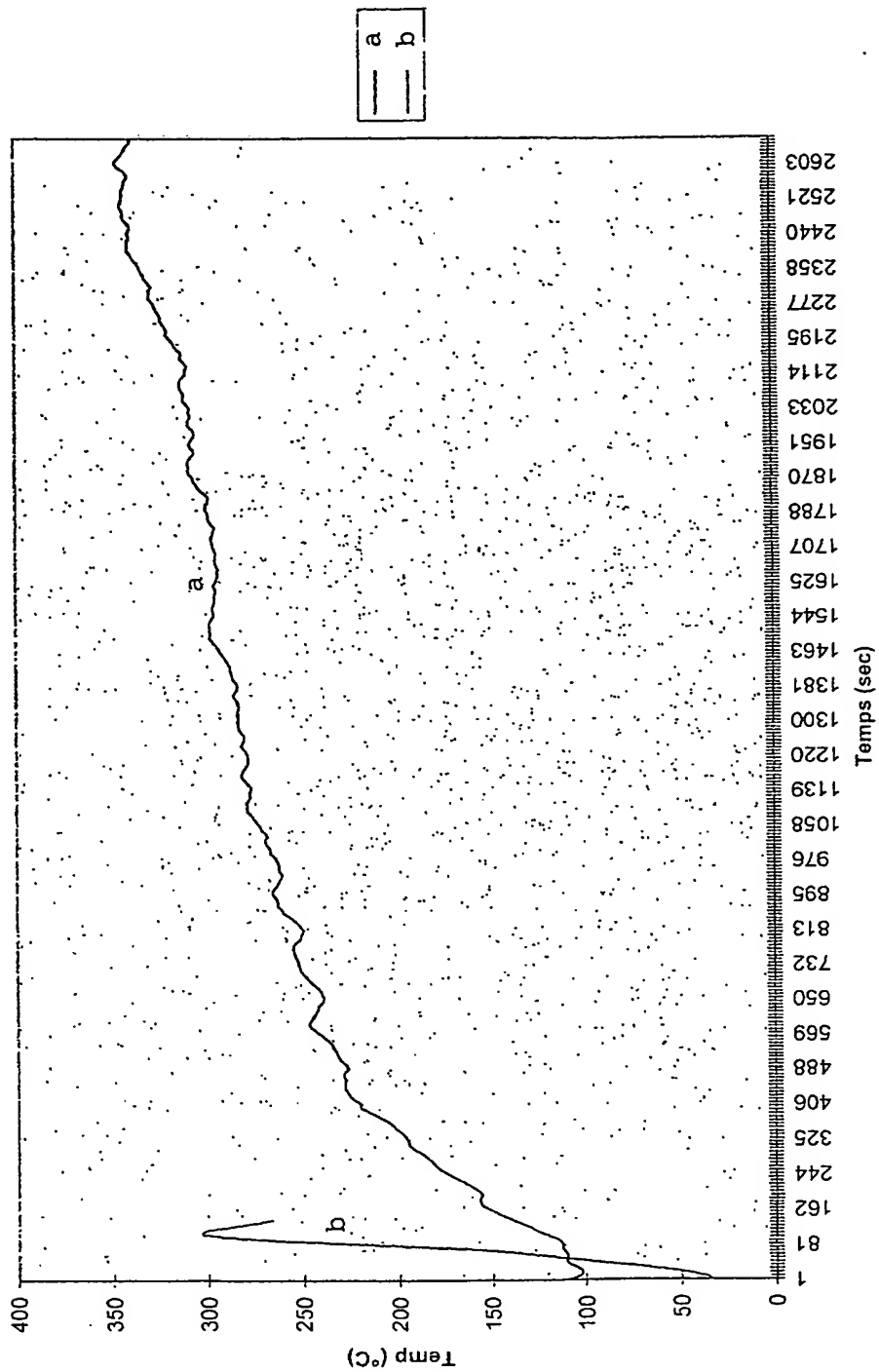


FIG. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 87 0314

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|--|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7) |
| X | EP 0 347 309 A (AEROSPATIALE) 20 décembre 1989 (1989-12-20) | 1, 4, 6-12 | C09K21/14 C08K13/02 |
| Y | * page 4, colonne 5, ligne 10 - ligne 13; revendications 1-6; exemple 6 * | 2, 3 | |
| X | EP 0 274 819 A (DOW CORNING) 20 juillet 1988 (1988-07-20) * page 6, colonne 10, ligne 29 - ligne 34; revendications 1-5; exemple 2 * | 1, 4-12 | |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 012888 A (SHIN ETSU POLYMER CO LTD), 14 janvier 1997 (1997-01-14) * abrégé * | 1, 6-8 | |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 198621 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1986-133879 XP002167335 & JP 61 069865 A (TORAY SILICONE CO LTD), 10 avril 1986 (1986-04-10) * abrégé * | 1, 6-8 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) C09K C08K |
| X | US 3 317 455 A (BLOME J C ET AL.) 2 mai 1967 (1967-05-02) * exemple 1 * | 1, 6-8 | |
| Y | GB 1 257 656 A (CORNING GLASS WORKS) 22 décembre 1971 (1971-12-22) * exemple VI * | 2, 3 | |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 16 mai 2001 | Examineur Lehnert, A |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date □ : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

EPO FORM 1513 03.92 (P4/C55)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 87 0314

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-05-2001

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0347309 A | 20-12-1989 | FR 2632866 A | 22-12-1989 |
| | | CA 1339986 A | 04-08-1998 |
| | | DE 68904003 D | 04-02-1993 |
| | | DE 68904003 T | 22-07-1993 |
| | | ES 2036817 T | 01-06-1993 |
| | | IN 172188 A | 01-05-1993 |
| | | JP 2045563 A | 15-02-1990 |
| | | JP 2884090 B | 19-04-1999 |
| | | NO 177737 B | 07-08-1995 |
| | | SG 30293 G | 21-05-1993 |
| | | US 5047449 A | 10-09-1991 |
| EP 0274819 A | 20-07-1988 | US 4686244 A | 11-08-1987 |
| | | DE 3785843 A | 17-06-1993 |
| | | DE 3785843 T | 23-12-1993 |
| | | JP 63156882 A | 29-06-1988 |
| | | US 4719249 A | 12-01-1988 |
| JP 09012888 A | 14-01-1997 | AUCUN | |
| JP 61069865 A | 10-04-1986 | JP 1502391 C | 28-06-1989 |
| | | JP 63050373 B | 07-10-1988 |
| US 3317455 A | 02-05-1967 | AUCUN | |
| GB 1257656 A | 22-12-1971 | DE 1921207 A | 27-11-1969 |
| | | FR 2006951 A | 02-01-1970 |
| | | NL 6906346 A | 28-10-1969 |
| | | US 3562007 A | 09-02-1971 |
| | | US 3598617 A | 10-08-1971 |
| | | US 3754989 A | 28-08-1973 |

EPC FORM P4483

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82